

DERWENT-ACC-NO: 1979-86886B

DERWENT-WEEK: 197948

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prepn. of polyester of good hue - by reacting terephthalic acid and ethylene glycol in presence of titanium cpd., catalyst, cobalt cpd. and rare earth metal cpd.

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON ESTER CO LTD [NPEC]

PRIORITY-DATA: 1978JP-0043564 (April 13, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 54135897 A	October 22, 1979	N/A
000 N/A		

INT-CL (IPC): C08G063/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 54135897A

BASIC-ABSTRACT:

A polyester is prep'd. from a difunctional carboxylic acid component comprising mainly terephthalic acid or an ester-forming deriv. thereof, and a glycol component comprising mainly ethylene glycol. The improvement comprises using a Ti cpd. (Ti(OMe)₄, Ti salicylate or titanium oxalate) as catalyst and adding to the reaction system a glycol-soluble cobalt cpd. (e.g. CoCl₂, Co formate or acetylacetone cobalt salt) and a rare earth metal cpd. (e.g. chloride, acetate or cyclopentadienyl cpd. of Sc, Yb, La, Ce, Pr or Nd) in a ratio satisfying the formulae $0.05 \times 10^{-4} \leq A \leq 0.5 \times 10^{-4}$; $0.1 \times 10^{-4} \leq B \leq 2 \times 10^{-4}$; $1 \leq C/A \leq 10$. In the formulae A, B, C are moles of Ti, Co and rare earth metals respectively, per mol. of the acid component constituting the polyester.

By the combined use of the cobalt cpd. and the rare earth metal cpd. the blue-colouring effect of the cobalt cpd. is increased so that the requisite amt. of the cobalt cpd. can be decreased thereby reducing adverse effects of the cobalt cpd.

DERWENT-CLASS: A23

CPI-CODES: A02-A06; A05-E04A; A08-M09;

⑯日本国特許庁(JP)

⑮特許出願公開

⑰公開特許公報(A)

昭54—135897

⑯Int. Cl.²
C 08 G 63/22

識別記号 ⑯日本分類
26(5) D 12
26(5) D 101.11
26(5) D 101.21

⑯内整理番号 ⑯公開 昭和54年(1979)10月22日
2102—4 J

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯色調の良好なポリエステルの製造法

⑰特 願 昭53—43564

⑰出 願 昭53(1978)4月13日

⑰發明者 時山安弘

岡崎市日名南町7

同 西之原稔

岡崎市日名南町7

⑰發明者 松永伸洋

岡崎市舳越町上川成1

⑰出願人 日本エスティル株式会社

岡崎市日名北町4番地1

⑰代理 人 弁理士 児玉雄三

明細書

1. 発明の名称

色調の良好なポリエステルの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) テレフタル酸を主成分とする二官能性カルボン酸またはそのエスティル形成性誘導体とエチレングリコールを主成分とするグリコールとからポリエスティルを製造するに際し、触媒としてチタン化合物を用い、かつグリコール可溶性コバルト化合物および希土類金属化合物を次式で示される量的関係を満たすように添加することを特徴とするポリエスティルの製造法。

$$0.05 \times 10^{-4} \leq A \leq 0.5 \times 10^{-4}$$

$$0.1 \times 10^{-4} \leq B \leq 2 \times 10^{-4}$$

$$1 \leq C/A \leq 10$$

ただし、A、BおよびCはそれぞれポリエスティルを構成する酸成分1モルに対するチタン、コバルトおよび希土類金属原子のモル数を表わす。

3. 発明の詳細な説明

本発明は色調のすぐれたポリエチレンテレフタレートの製造方法に関するものである。

ポリエチレンテレフタレートは繊維、フィルム、産業用資材等として広く用いられており、工業的にはテレフタル酸またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールとから直接エスティル化法またはエスティル交換法によりビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート(その低重合体を含む)を得、これを高錫・高減圧下に重合して高重合体となす方法により製造されている。

一般にポリエスティルを合成するには触媒が用いられるが、そのような触媒としては、アンチモン、チタン、グルマニウム、スズ、亜鉛、マンガンなどの化合物がよく知られている。

なかでもチタン触媒は活性が高く、透明性の良好なポリマーを得ることのできる代表的な触媒である。ポリマーの透明性が良好であることはフィルムなどとして用いる場合、製品品位を高めると同時に、ポリマー中の致細な異物が少ないことを

意味するので確率等の製造に際し、操作性を高める上で重要な要素となる。

しかしながらチタン化合物を触媒として単独で使用する場合にはポリマーが黄色に着色しやすく、実用的ではない。

ところで、チタン化合物による黄色の着色を防止するためリン化合物を添加する方法（たとえば特公昭45-25827号、特公昭45-18609号、特公昭49-13234号、特公昭51-19477号など）あるいはコバルト化合物の青色によつてチタン触媒ポリマーの黄色を相殺する方法（たとえば特公昭47-28119号、特開昭51-595号、特開昭51-46394号）などが提案されている。

リン化合物を添加する方法では効果がさほど大きくないこと、あるいはチタン化合物の活性を阻害するため高重合度のポリマーを得るのに長時間を使い、場合によつては他の重合触媒も併用しなければならないなどの問題がある。

一方、チタン触媒にコバルト化合物を併用する場合、チタン化合物による黄色の着色程度が高い

ために十分な青味つけの効果を出すためには多量のコバルト化合物を使用せねばならない。

このことは次のような点で不利である。すなわち、多量のコバルト化合物の使用は結果的に明度を低下させ、ポリマーを青黒いものとする。さらにコバルト化合物の存在は重合時に副反応を促進させてポリマー中のジエ^チレングリコール成分含有量を高め、末端カルボキシル基の量を増大させてポリマーの軟化点低下、耐熱性低下といった現象をひき起こす。このためポリマーの品位が低下するので実用的な意味ではチタン・コバルト触媒は望ましいものとはいえない。〔参考〕

本発明者等は、チタン化合物を触媒として使用する際、コバルト化合物と希土類金属化合物を併用するとコバルト化合物による青色がきわめて強化されることを見出した。

すなわち、コバルト化合物による青味つけの効果は希土類金属化合物の適量の併用により数倍に增强されるので、高白度のポリマーを得るためのコバルト化合物の必要量は希土類金属化合物の存

在しない場合の数分の1でよいこととなつた。このことは先に述べたコバルト化合物の存在によるポリマー諸特性への影響を著しく低下させることにつながる。

なお、ポリエステルを製造する際、希土類金属化合物を添加することについては、たとえばエステル交換触媒としてガドリニウム化合物を用いる方法（特公昭45-36735号）あるいはエステル交換、重組合触媒としてカルボキシル基または水酸基を有する有機化合物のセリウム塩を用いる方法（特公昭58-24745号）などが提案されているが希土類金属化合物のみでは触媒活性が乏しく、別の重組合触媒を併用せざるを得ない。

仮にチタン化合物と併用したとしても、得られるポリマーは黄色に着色し、希土類金属化合物にはチタン化合物による着色を防止する効果は認められない。希土類金属化合物をコバルト化合物と併用して始めてコバルト化合物の青味を強くする効果が表われるるのである。

本発明をさらに詳しく説明する。

本発明はテレフタル酸を主体とする二官能性カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールを主成分とするグリコールとからポリエステルを製造するに際し、触媒としてチタン化合物を用い、かつグリコール可溶性コバルト化合物および希土類金属化合物を次式で示される量的関係を満たすように添加することを特徴とするポリエステルの製造法である。

$$0.05 \times 10^{-4} \leq A \leq 0.5 \times 10^{-4}$$

$$0.1 \times 10^{-4} \leq B \leq 2 \times 10^{-4}$$

$$1 \leq C/A \leq 10$$

ただし、A、BおよびCはそれぞれポリエステルを構成する酸成分1モルに対するチタン、コバルトおよび希土類金属原子のモル数を表わす。

ここで、チタン化合物としてはチタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラローブトキシドなどのチタンアルコキシド、サリチル酸チタン塩、サリチルアルデヒドチタン塩、アセチルアセトンチタン塩などのキレート化合物、シユウ酸

塩、オキシシユウ酸塩など、あるいはジメチルジクロルチタン、ジーオーシクロベンタジエニルチタン、ジーオーシクロベンタジエニルジクロロチタン、ジーオーシクロベンタジエニルジカルボニルチタン、ジメチルジーオーシクロベンタジエニルチタン、ジーオーシクロベンタジエニルカルボアリルチタンなどの有機チタン化合物があげられる。

コバルト化合物としてはハロゲン化物、カルボン酸塩、キレート化合物、たとえば塩化コバルト、ギ酸コバルト、酢酸コバルト、アセチルアセトンコバルト塩などがあげられる。コバルト化合物の添加量が前記範囲に満たない場合は、希土類金属化合物を併用しても貨色味のあるポリマーしか得られず、添加量が前記範囲を超える場合はポリマーが青色に着色しすぎて明度が低下し、またジエチレングリコール成分含有量およびカルボキシル基含有量が多くなつて好ましくない。

希土類金属化合物としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、

ネオジム、サマリウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、エルビウム、イツタルビウムの塩化物、酢酸塩、シクロベンタジエニル化合物などがあげられる。希土類金属化合物添加量が前記範囲に満たない場合はコバルトの青味を強くする効果を認め難く、また添加量が前記範囲を超える場合は、ポリマー中に白色の微粒子が生成し、透明性が低下するので好ましくない。

なお、チタン、コバルトおよび希土類金属化合物は重合反応初期までのいずれの工程で添加してもよい。

本発明の方法はポリエチレンテレフタレートのみならず、これを主体とし、イソフタル酸、 β -オキシ安息香酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、プロピレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどを共重合成分とするポリエステルの製造にも適用することができる。

また、重合時にモノマー合成時の触媒やチタン触媒を失活させない程度の量のリン化合物のよ

うな安定剤、二級化チタンのような顔料等の添加物が共存していてもさしつかえない。

次に実施例をあげて本発明の方法を記述するが、本発明はこれらによつて限定されるものではない。

なお、実施例においてポリマーの透明性は東台操作後の溶融ポリマーを観察して判定した。

ポリマーの極限粘度(η)はフェノール-四塩化エタン等重量混合物を溶媒として温度20℃で測定した値である。

カルボキシル基含有量はアナリティカル・ケミストリー26巻、1614頁(1954)に記載されているいわゆるホールの方法に従つて測定したもので、100万タ当りの当量数で示す。

ポリマー中のジエチレングリコール成分含有量はポリマーをアルカリ加水分解後ガスクロマトグラフ法によりエチレングリコールとジエチレングリコールを定量し、これら2種のグリコールの和に対するジエチレングリコールのモル分(DEG%と記す)で示したものである。

られたポリエステルを粒状に成型して150℃

±2℃で1時間結晶化後、色差計を用いてL,a,b値を求めた。L値は明度(値が大きいほど明るい), a値は赤-緑系の色相(+は赤味、-は緑味), b値は黄-青系の色相(+は黄味、-は青味)を表わす。ポリマーの色調としてはL値が大きいほど、a値が0に近いほど、また極端に小さくならない限りb値が小さいほど良好である。

実施例1

ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびそのオリゴマーの存在するエステル化反応装置にテレフタル酸とエチレングリコールのスラリー(エチレングリコール/テレフタル酸モル比1.5)を連続的に供給し、250℃常圧下で滞留時間6時間にてエステル化反応を行ない、反応率96%のエステル化生成物を連続的に得た。

このエステル化生成物にその酸成分1モルに対しチタンテトラメトキシド 0.2×10^{-4} モル、ギ酸コバルト 0.5×10^{-4} モル^{1424A}を加え、ガラス製管合管中で減圧にして最終的に0.1mmHg、285℃で2時間重合を行なつた。得られたポリマーは $(\eta) = 0.75$,

カルボキシル基量 = 18.6, DEG % = 1.95, L 値 = 77.2, a 値 = -0.3, b 値 = -3.5 であり、ほとんど無色で透明性の良い製品であつた。

比較例 1

実施例 1において酢酸コバルトおよび酢酸ランタンを添加しない以外は実施例 1と同じ条件で実施した。

得られたポリマーは $[\eta] = 0.69$, カルボキシル基量 = 17.2, DEG % = 1.85 で、これらの特性値は実施例 1 と大差はないが、L 値 = 74.9, a 値 = -2.8, b 値 = +2.7 で黄緑色となり、ポリマーの色調が不良であつた。

比較例 2

実施例 1において酢酸コバルトを添加しない以外は実施例 1と同じ条件で実施した。

得られたポリマーは $[\eta] = 0.69$, カルボキシル基量 = 16.4, DEG % = 1.87 で、これらの特性値は実施例 1 と大差はないが、L 値 = 75.2, a 値 = -2.5, b 値 = +3.1 で黄緑色となり、ランタン化合物のみではポリマーの色調は改善されないこ

がわかる。

比較例 3

実施例 1において酢酸ランタンを添加しない以外は実施例 1と同じ条件で実施した。

得られたポリマーは $[\eta] = 0.72$, カルボキシル基量 = 19.2, DEG % = 1.95 で、これらの特性値は実施例 1 と大差はないが、L 値 = 76.7, a 値 = -2.1, b 値 = +1.4 でやや黄緑色となり、ポリマーの色調は不良であつた。

比較例 4

実施例 1において酢酸コバルトを 3.5×10^{-4} モルとし、酢酸ランタンを添加しない以外は実施例 1と同じ条件で実施した。

得られたポリマーは $[\eta] = 0.81$, カルボキシル基量 = 35.9, DEG % = 3.72, L 値 = 67.5, a 値 = +0.1, b 値 = -3.7 で、b 値は良好であるが明度が低く、カルボキシル基含有量およびジエチレングリコール成分含有量の多いポリマーとなつた。

実施例 2～9 および比較例 5～8

実施例 1 で得られたエステル化生成物に種々の

コバルト化合物、希土類金属化合物を添加量を変えて添加し、チタンテトラローブトキシド 0.2×10^{-4} モル（原料酸成分 1 モル当たり）にて重合結果を表 1 に示す。

これによると、コバルト化合物あるいは希土類金属化合物の添加量が少な過ぎる場合は色調良好化効果が乏しく、また、コバルト化合物の添加量が過大な場合、カルボキシル基量、DEG % の増大、明度低下の現象が見られ、希土類金属化合物添加量が過大な場合、白色微粒子生成によるポリマー透明性の低下が見られ好ましくないことがわかる。

試験例	コバルト化合物 (添加量) カルボキシル 基量 (添加量)	希土類金属化合物 (添加量) チタンテトラローブトキシド 0.2×10^{-4} モル (原料酸成分 1 モル当り)	重合時間 (時間)	特性値		
				$[\eta]$	カルボキシル 基量 DEG %	L a b
実施例 2	純化コバルト (0.1)	純化セリウム (1.0)	2	良好	0.71	16.3 1.71 77.6 -1.2 -2.5
・ 3	(0.5)	(0.5)	2	*	0.72	17.1 1.73 76.1 -0.9 -3.1
・ 4	(1.0)	(1.0)	1	1.75	*	0.72 17.7 1.86 75.5 -0.5 -4.0
・ 5	(2.0)	(2.0)	1	1.75	*	0.74 21.6 2.05 72.4 +0.2 -5.6
比較例 5	(3.0)	(3.0)	1	1.5	*	0.73 27.8 2.84 65.8 +0.9 -6.4
・ 6	(0.05)	(0.05)	2	*	0.71	16.5 1.73 77.3 -1.0 -0.8
実施例 6	純化コバルト (1.0)	シクロヘキサン オーリカルビン (0.2)	2	*	0.73	18.4 1.92 76.9 -0.8 -2.6
・ 7	(0.5)	(0.5)	2	*	0.72	17.9 1.89 76.2 -0.6 -3.5
・ 8	(1.0)	(1.0)	2	*	0.75	18.1 1.83 75.8 -0.3 -4.2
・ 9	(1.0)	(1.0)	2	*	0.75	16.8 1.81 75.1 -0.0 -1.9
比較例 7	(3.0)	(3.0)	2	*	0.73	17.1 1.86 75.7 +0.3 -6.1
・ 8	(0.1)	(0.1)	2	良好	0.72	17.8 1.95 76.1 -1.9 +1.1

表中、添加量単位は 10^{-4} モル／原料酸成分モル

特開昭54-135897(5)

量 = 23.4, DEG% = 2.04, L 値 = 77.2, a 値 =
-1.7, b 値 = + 0.8 で薄黄緑色となり、ポリマー
の色調は実施例10で得られたものより不良であつ
た。

特許出願人 日本エスケル株式会社

代理人 児玉達三

実施例 10

ジメチルテレフタレート 1 モル、エチレングリコール 2 モル、酢酸亜鉛 1×10^{-4} モルを分留管を備えたガラスフラスコ中に入れ、常圧下で 180℃から 230℃まで徐々に昇温してメタノールの留出が終わるまで 5 時間加熱した。残いてこのエスケル交換生成物をガラス製重合管に移し、トリフェニルホスフェート 3×10^{-4} モル、アセチルアセトンチタン 0.2×10^{-4} モル、酢酸コバルト 1×10^{-4} モル、酢酸ランタン 1×10^{-4} モルを添加した後、徐々に減圧にして最終的に 0.1 mmHg, 285℃で 2 時間重組合を行なつた。

得られたポリマーは $[\eta] = 0.71$, カルボキシル基量 = 22.6, DEG% = 2.01, L 値 = 78.5, a 値 = -0.9, b 値 = -3.2 ではなくとんと無色の製品が得られた。

比較例 9

実施例10において酢酸ランタンを添加しない以外は全て実施例10と同じ条件で実施した。

得られたポリマーは $[\eta] = 0.72$, カルボキシル基